

PCT/JP2004/012296

27. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-302519  
[ST. 10/C]: [JP2003-302519]

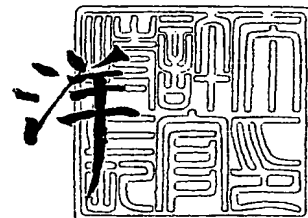
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ニコン

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3072960

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-0601NK  
【提出日】 平成15年 8月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 20/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内  
    【氏名】 國分 崇生  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004112  
    【氏名又は名称】 株式会社ニコン  
【代理人】  
    【識別番号】 100112427  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤本 芳洋  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 168687  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0016868

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される光学素子において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする光学素子。

**【請求項 2】**

前記溶解防止膜は、真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスターイオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、RFスパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法及び光CVD法の中の少なくとも 1 つの成膜方法によって成膜されることを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子。

**【請求項 3】**

前記溶解防止膜は、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ )、フッ化ストロンチウム( $\text{SrF}_2$ )、フッ化イットリウム( $\text{YF}_3$ )、フッ化ルテニウム( $\text{LuF}_3$ )、フッ化ハフニウム( $\text{HfF}_4$ )、フッ化ネオジウム( $\text{NdF}_3$ )、フッ化ガドリニウム( $\text{GdF}_3$ )、フッ化イッテリビウム( $\text{YbF}_3$ )、フッ化ディスプロシウム( $\text{DyF}_3$ )、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )、クリオライト( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、チオライト( $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコン( $\text{ZrO}_2$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )及び五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の中の少なくとも 1 つにより構成されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光学素子。

**【請求項 4】**

前記光学素子の基材は、蛍石であり、成膜面の結晶方位が(111)面であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載の光学素子。

**【請求項 5】**

露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする投影露光装置。

**【請求項 6】**

前記溶解防止膜は、真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスターイオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、RFスパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法及び光CVD法の中の少なくとも 1 つの成膜方法によって成膜されることを特徴とする請求項 5 に記載の投影露光装置。

**【請求項 7】**

前記溶解防止膜は、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ )、フッ化ストロンチウム( $\text{SrF}_2$ )、フッ化イットリウム( $\text{YF}_3$ )、フッ化ルテニウム( $\text{LuF}_3$ )、フッ化ハフニウム( $\text{HfF}_4$ )、フッ化ネオジウム( $\text{NdF}_3$ )、フッ化ガドリニウム( $\text{GdF}_3$ )、フッ化イッテリビウム( $\text{YbF}_3$ )、フッ化ディスプロシウム( $\text{DyF}_3$ )、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )、クリオライト( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、チオライト( $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコン( $\text{ZrO}_2$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )及び五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の中の少なくとも 1 つにより構成されることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の投影露光装置。

**【請求項 8】**

前記光学素子の基材は、蛍石であり、成膜面の結晶方位が(111)であることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 の何れか一項に記載の投影露光装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】光学素子及び投影露光装置

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、半導体素子、撮像素子（CCD等）、液晶表示素子、又は薄膜磁気ヘッド等のデバイスを製造するためのリソグラフィ工程でマスクパターンを感光性の基板上に転写するために用いられる液浸法を用いた投影露光装置に使用される光学素子、及び該光学素子を用いた投影露光装置に関するものである。

## 【背景技術】

【0002】

半導体素子等を製造する際に、マスクとしてのレチクルのパターンの像を投影光学系を介して、感光性の基板としてのレジストが塗布されたウエハ（又はガラスプレート等）上の各ショット領域に転写する投影露光装置が使用されている。従来は投影露光装置として、ステップ・アンド・リピート方式の縮小投影型の露光装置（ステッパ）が多用されていたが、最近ではレチクルとウエハとを同期走査して露光を行うステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置も注目されている。

【0003】

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短くなるほど、また投影光学系の開口数が多いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用する露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。そして、現在主流の露光波長は、KrFエキシマレーザの248nmであるが、更に短波長のArFエキシマレーザの193nmも実用化されている。

【0004】

ところで露光光の短波長化に伴い所望の結像性能を確保しつつ露光に十分な光量を確保できる透過率を有する硝材は限定されていることから、投影光学系の下面とウエハ表面との間を水、又は有機溶媒等の液体で満たし、液体中での露光光の波長が、空気中の $1/n$ 倍（ $n$ は液体の屈折率で通常1.2～1.6程度）になることを利用して解像度を向上する液浸型の投影露光装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】特開平10-303114号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

この液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置として構成する場合には、投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食される可能性があり、所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0007】

また、液浸型の投影露光装置を、ステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置として構成する場合には、ウエハを移動させながら露光を行うため、ウエハを移動させている間も投影光学系とウエハとの間には液体が満たされている必要があり、投影光学系と液体とが接するために、液体と接した投影光学系の先端部が液体によって浸食され、所望の光学性能が得られないという問題があった。

【0008】

本発明の課題は、液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子、及び該光学素子を用いた投影露光装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1記載の光学素子は、露光ビームでマスクを照明し、投影光学系を介して前記マスクのパターンを基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学

素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置に使用される光学素子において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする。

#### 【0010】

この請求項1記載の光学素子によれば、光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。また、多層膜と比較した場合において界面を少なくすることができることから、溶解防止膜としての保護層の界面から液体が侵入した場合に起こり得る化学反応による悪影響を極力抑えることができる。また、多層膜により構成される溶解防止膜を成膜する場合と比較して、簡易に成膜することができる。

#### 【0011】

また、請求項2記載の光学素子は、前記溶解防止膜が、真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスタールイオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、RFスパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法及び光CVD法の中の少なくとも1つの成膜方法によって成膜されることを特徴とする。

#### 【0012】

この請求項2記載の光学素子によれば、光学素子に溶解防止膜を成膜する場合において成膜方法を選択することができるため、溶解防止膜の材料に最適な成膜方法を選択することにより光学素子に溶解防止膜を最適な状態に成膜することができる。

#### 【0013】

また、請求項3記載の光学素子は、前記溶解防止膜が、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ )、フッ化ストロンチウム( $\text{SrF}_2$ )、フッ化イットリウム( $\text{YF}_3$ )、フッ化ルテニウム( $\text{LuF}_3$ )、フッ化ハフニウム( $\text{HfF}_4$ )、フッ化ネオジム( $\text{NdF}_3$ )、フッ化ガドリニウム( $\text{GdF}_3$ )、フッ化イッテリビウム( $\text{YbF}_3$ )、フッ化ディスプロシウム( $\text{DyF}_3$ )、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )、クリオライト( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、チオライト( $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコン( $\text{ZrO}_2$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )及び五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の中の少なくとも1つにより構成されることを特徴とする。

#### 【0014】

この請求項3記載の光学素子によれば、光学素子に成膜される溶解防止膜を選択することができるため、光学素子の基材、光学素子が設置される環境、光学素子を液体に浸す場合における液体の種類等に基づいて、最適な溶解防止膜を選択することができる。

#### 【0015】

また、請求項4記載の光学素子は、前記光学素子の基材が、蛍石であり、成膜面の結晶方位が(111)面であることを特徴とする。

#### 【0016】

この請求項4記載の光学素子によれば、成膜される溶解防止膜、特にフッ化ランタンは、結晶方位が(111)面である蛍石の成膜面に成膜されることによりヘテロエピタキシャル成長する。従って、成膜された溶解防止膜は、非常に緻密となり、かつ非常に欠陥の少ない結晶構造となる。

#### 【0017】

また、請求項5記載の投影露光装置は、露光ビームでマスクを照明し、前記マスクのパターンを投影光学系を介して基板上に転写し、前記基板の表面と前記投影光学系の前記基板側の光学素子との間に所定の液体を介在させた投影露光装置において、前記投影光学系の前記基板側の光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする。

#### 【0018】

この請求項5記載の投影露光装置によれば、光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されているため、多層膜と比較した場合において界面を少なくすること

ができる。従って、溶解防止膜としての保護層の界面から液体が侵入した場合に起こり得る化学反応による悪影響を極力抑えることができる。また、多層膜により構成される溶解防止膜を成膜する場合と比較して、簡易に成膜することができる。また、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。更に、液体により光学素子が溶解することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。

#### 【0019】

また、請求項6記載の投影露光装置は、前記溶解防止膜が、真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスターイオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、RFスパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法及び光CVD法の中の少なくとも1つの成膜方法によって成膜されることを特徴とする。

#### 【0020】

この請求項6記載の投影露光装置によれば、光学素子に溶解防止膜を成膜する場合において成膜方法を選択することができるため、溶解防止膜の材料に最適な成膜方法を選択することより光学素子に溶解防止膜を最適な状態に成膜することができる。

#### 【0021】

また、請求項7記載の投影露光装置は、前記溶解防止膜が、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ )、フッ化ストロンチウム( $\text{SrF}_2$ )、フッ化イットリウム( $\text{YF}_3$ )、フッ化ルテニウム( $\text{LuF}_3$ )、フッ化ハフニウム( $\text{HfF}_4$ )、フッ化ネオジム( $\text{NdF}_3$ )、フッ化ガドリニウム( $\text{GdF}_3$ )、フッ化イッテリビウム( $\text{YbF}_3$ )、フッ化ディスプロシウム( $\text{DyF}_3$ )、フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )、クリオライト( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、チオライト( $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化ハフニウム( $\text{HfO}_2$ )、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコン( $\text{ZrO}_2$ )、五酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )及び五酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の中の少なくとも1つにより構成されることを特徴とする。

#### 【0022】

この請求項7記載の投影露光装置によれば、光学素子に成膜される溶解防止膜を選択することができるため、光学素子の基材、光学素子が設置される環境、投影光学系と基板との間に満たされる液体の種類等に基づいて、最適な溶解防止膜を選択することができる。

#### 【0023】

また、請求項8記載の投影露光装置は、前記光学素子の基材が、蛍石であり、成膜面の結晶方位が(111)であることを特徴とする。

#### 【0024】

この請求項8記載の投影露光装置によれば、成膜される溶解防止膜、特にフッ化ランタンは、結晶方位が(111)面である蛍石の成膜面に成膜されることによりヘテロエピタキシャル成長する。従って、成膜された溶解防止膜は、非常に緻密となり、かつ非常に欠陥の少ない結晶構造となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明の光学素子によれば、光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができ、投影光学系の光学性能を維持することができる。また、多層膜と比較した場合において界面を少なくすることができることから、溶解防止膜としての保護層の界面から液体が侵入した場合に起こり得る化学反応による悪影響を極力抑えることができる。また、多層膜により構成される溶解防止膜を成膜する場合と比較して、簡易に成膜することができる。

#### 【0026】

また、本発明の投影露光装置によれば、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。更に、液体により光学素子が溶解

することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができ、最適な状態で露光を続けることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、図面を参照して、本発明の第1の実施の形態にかかる投影露光装置の説明を行う。図1は、第1の実施の形態にかかるステップ・アンド・リピート方式の投影露光装置の概略構成を示す図である。また、以下の説明においては、図1中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。

【0028】

この実施の形態にかかる投影露光装置は、図1に示すように、露光光源であるArFエキシマレーザ光源を含み、オプティカル・インテグレータ（ホモジナイザー）、視野絞り、コンデンサレンズ等から構成される照明光学系1を備えている。光源から射出された波長193nmの紫外パルス光よりなる露光光（露光ビーム）ILは、照明光学系1を通過し、レチクル（マスク）Rに設けられたパターンを照明する。レチクルRを通過した光は、両側（又はウエハW側に片側）テレセントリックな投影光学系PLを介して、フォトリジストが塗布されたウエハ（基板）W上の露光領域に所定の投影倍率 $\beta$ （例えば、 $\beta$ は1/4, 1/5等）で縮小投影露光する。

【0029】

なお、露光光ILとしては、KrFエキシマレーザ光（波長248nm）、F2レーザ光（波長157nm）や水銀ランプのi線（波長365nm）等を使用してもよい。

【0030】

また、レチクルRはレチクルステージRST上に保持され、レチクルステージRSTにはX方向、Y方向及び回転方向にレチクルRを微動させる機構が組み込まれている。レチクルステージRSTは、レチクルレーザ干渉計（不図示）によってX方向、Y方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。

【0031】

また、ウエハWはウエハホルダ（不図示）を介してZステージ9上に固定されている。また、Zステージ9は、投影光学系PLの像面と実質的に平行なXY平面に沿って移動するXYステージ10上に固定されており、ウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）及び傾斜角を制御する。Zステージ9は、Zステージ9上に位置する移動鏡12を用いたウエハレーザ干渉計13によってX方向、Y方向及び回転方向の位置をリアルタイムに計測され、且つ制御されている。また、XYステージ10は、ベース11上に載置されており、ウエハWのX方向、Y方向及び回転方向を制御する。

【0032】

この投影露光装置に備えられている主制御系14は、レチクルレーザ干渉計により計測された計測値に基づいてレチクルRのX方向、Y方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系14は、レチクルステージRSTに組み込まれている機構に制御信号を送信し、レチクルステージRSTを微動させることによりレチクルRの位置調整を行なう。

【0033】

また、主制御系14は、オートフォーカス方式及びオートレベリング方式によりウエハW上の表面を投影光学系PLの像面に合わせ込むため、ウエハWのフォーカス位置（Z方向の位置）及び傾斜角の調整を行なう。即ち、主制御系14は、ウエハステージ駆動系15に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系15によりZステージ9を駆動させることによりウエハWのフォーカス位置及び傾斜角の調整を行なう。更に、主制御系14は、ウエハレーザ干渉計13により計測された計測値に基づいてウエハWのX方向、Y方向及び回転方向の位置の調整を行なう。即ち、主制御系14は、ウエハステージ駆動系15に制

御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W の X 方向、Y 方向及び回転方向の位置調整を行なう。

#### 【0034】

露光時には、主制御系 14 は、ウエハステージ駆動系 15 に制御信号を送信し、ウエハステージ駆動系 15 により XY ステージ 10 を駆動させることによりウエハ W 上の各ショット領域を順次露光位置にステップ移動させる。即ち、ステップ・アンド・リピート方式によりレチクル R のパターン像をウエハ W 上に露光する動作を繰り返す。

#### 【0035】

この投影露光装置においては、露光波長を実質的に短くし、且つ解像度を向上させるために液浸法が適用されている。ここで、液浸法を適用した液浸型の投影露光装置においては、少なくともレチクル R のパターン像をウエハ W 上に転写している間は、ウエハ W の表面と投影光学系 PL のウエハ W 側の光学素子 4 の先端面（下面）との間に所定の液体 7 が満たされている。投影光学系 PL は、投影光学系 PL を構成する石英または蛍石により形成された複数の光学素子を収納する鏡筒 3 を備えている。この投影光学系 PL においては、最もウエハ W 側の光学素子 4 が蛍石により形成されており、光学素子 4 のウエハ W 側の先端部 4 A（図 2 参照）のみが液体 7 と接触するように構成されている。これによって、金属からなる鏡筒 3 の腐食等が防止されている。

#### 【0036】

ここで、光学素子 4 の基材は蛍石であり、その蛍石の成膜面の結晶方位は (111) 面である。また、光学素子 4 の先端部 4 A、即ち、液体 7 と接触する部分には、単層膜により構成される溶解防止膜としてフッ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) が真空蒸着法により成膜されている。

#### 【0037】

また、液体 7 としては、半導体製造工場等で容易に大量に入手できる純水が使用されている。なお、純水は不純物の含有量が極めて低いため、ウエハ W の表面を洗浄する作用が期待できる。

#### 【0038】

図 2 は、投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4 A 及びウエハ W と、その先端部 4 A を X 方向に挟む 2 対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。また、図 3 は、投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4 A と、その先端部 4 A を Y 方向に挟む 2 対の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。この実施の形態にかかる投影露光装置は、液体 7 の供給を制御する液体供給装置 5 及び液体 7 の排出を制御する液体回収装置 6 を備えている。

#### 【0039】

液体供給装置 5 は、液体 7 のタンク（図示せず）、加圧ポンプ（図示せず）、温度制御装置（図示せず）等により構成されている。また、液体供給装置 5 には、図 2 に示すように、供給管 21 を介して先端部 4 A の +X 方向側に細い先端部を有する排出ノズル 21 a が、供給管 22 を介して先端部 4 A の -X 方向側に細い先端部を有する排出ノズル 22 a が接続されている。また、液体供給装置 5 には、図 3 に示すように、供給管 27 を介して先端部 4 A の +Y 方向側に細い先端部を有する排出ノズル 27 a が、供給管 28 を介して先端部 4 A の -Y 方向側に細い先端部を有する排出ノズル 28 a が接続されている。液体供給装置 5 は、温度制御装置により液体 7 の温度を調整し、排出ノズル 21 a、22 a、27 a、28 a の中の少なくとも 1 つの排出ノズルより、供給管 21、22、27、28 の中の少なくとも 1 つの供給管を介して温度調整された液体 7 をウエハ W 上に供給する。なお、液体 7 の温度は、温度制御装置により、例えばこの実施の形態にかかる投影露光装置が収納されているチャンバ内の温度と同程度に設定される。

#### 【0040】

液体回収装置 6 は、液体 7 のタンク（図示せず）、吸引ポンプ（図示せず）等により構成されている。また、液体回収装置 6 には、図 2 に示すように、回収管 23 を介して先端部 4 A の -X 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 23 a、23 b が、回収管 24 を介



して先端部 4 A の +X 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 24 a、24 b が接続されている。なお、流入ノズル 23 a、23 b、24 a、24 b は、先端部 4 A の中心を通り X 軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。また、液体回収装置 6 には、図 3 に示すように、回収管 29 を介して先端部 4 A の -Y 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 29 a、29 b が、回収管 30 を介して先端部 4 A の +Y 方向側に広い先端部を有する流入ノズル 30 a、30 b が接続されている。なお、流入ノズル 29 a、29 b、30 a、30 b は、先端部 4 A の中心を通り Y 軸に平行な軸に対して扇状に開いた形で配置されている。

#### 【0041】

液体回収装置 6 は、流入ノズル 23 a 及び 23 b、24 a 及び 24 b、29 a 及び 29 b、30 a 及び 30 b の中の少なくとも 1 つの流入ノズルより、回収管 23、24、29、30 の中の少なくとも 1 つの回収管を介して液体 7 をウエハ W 上から回収する。

#### 【0042】

次に、液体 7 の供給及び回収方法について説明する。図 2 において、実線で示す矢印 25 A の方向（-X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 21 及び排出ノズル 21 a を介して光学素子 4 の先端部 4 A とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 23 及び流入ノズル 23 a、23 b を介してウエハ W 上から液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 25 B の方向（-X 方向）に流れており、ウエハ W と光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされる。

#### 【0043】

一方、図 2 において、2 点鎖線で示す矢印 26 A の方向（+X 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 22 及び排出ノズル 22 a を介して光学素子 4 の先端部 4 A とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 24 及び流入ノズル 24 a、24 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を矢印 26 B の方向（+X 方向）に流れており、ウエハ W と光学素子 4 との間は液体 7 により安定に満たされる。

#### 【0044】

また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行なう。即ち、図 3 において、実線で示す矢印 31 A の方向（-Y 方向）にウエハ W をステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 27 及び排出ノズル 27 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 29 及び流入ノズル 29 a、29 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 は、光学素子 4 の先端部 4 A の直下の露光領域上を矢印 31 B の方向（-Y 方向）に流れる。

#### 【0045】

また、ウエハ W を +Y 方向にステップ移動させる際には、液体供給装置 5 は、供給管 28 及び排出ノズル 28 a を介して、液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 30 及び流入ノズル 30 a、30 b を介して、液体供給装置 5 により先端部 4 A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 は、光学素子 4 の先端部 4 A の直下の露光領域上を +Y 方向に流れる。

#### 【0046】

なお、X 方向または Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行うノズルだけでなく、例えば斜めの方向から液体 7 の供給及び回収を行うためのノズルを設けてもよい。

#### 【0047】

次に、液体 7 の供給量及び回収量の制御方法について説明する。図 4 は、投影光学系 P L を構成する光学素子 4 とウエハ W の間に液体 7 を供給及び回収している状態を示す図である。図 4 に示すように、ウエハ W が矢印 25 A の方向（-X 方向）に移動している場合において、排出ノズル 21 a より供給された液体 7 は、矢印 25 B の方向（-X 方向）に

流れ、流入ノズル 23a, 23b により回収される。ウエハ W が移動中であっても光学素子 4 とウエハ W との間に充填される液体 7 の量を一定に保つため、液体 7 の供給量  $V_i$  ( $m^3/s$ ) と回収量  $V_o$  ( $m^3/s$ ) とを等しくする。また、XY ステージ 10 (ウエハ W) の移動速度  $v$  に基づいて液体 7 の供給量  $V_i$  及び回収量  $V_o$  を調整する。即ち、数式 1 に基づいて液体 7 の供給量  $V_i$  及び回収量  $V_o$  が算出される。

(数式 1)

$$V_i = V_o = D \cdot v \cdot d$$

ここで、 $D$  は図 1 に示すように光学素子 4 の先端部 4A の直径 (m)、 $v$  は XY ステージ 10 の移動速度 ( $m/s$ )、 $d$  は投影光学系 PL の作動距離 (ワーキング・ディスタンス) (m) である。XY ステージ 10 をステップ移動するときの速度  $v$  は主制御系 14 により設定され、 $D$  及び  $d$  は予め入力されているため、数式 1 に基づいて液体 7 の供給量  $V_i$  及び回収量  $V_o$  を算出し、調整することにより、液体 7 は光学素子 4 とウエハ W との間に常時満たされる。

【0048】

なお、投影光学系 PL の作動距離  $d$  は、光学素子 4 とウエハ W との間に液体 7 を安定して存在させるために可能な限り狭いほうが望ましい。例えば、投影光学系 PL の作動距離  $d$  は、2 mm 程度に設定される。

【0049】

この第 1 の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができる。また、多層膜と比較した場合において界面を少なくすることができるため、溶解防止膜としての保護層の界面から液体が侵入した場合に起こり得る化学反応による悪影響を極力抑えることができる。また、多層膜により構成される溶解防止膜を成膜する場合と比較して、簡易に成膜することができる。

【0050】

また、光学素子の表面を液体に浸した場合に、光学素子の屈折率がその液体の屈折率と同一または低い屈折率となるように単層溶解防止膜を成膜することにより、多層により成膜されている光学素子と同一の光学性能を得ることができる。

【0051】

また、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解することないため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。また、溶解した光学素子を交換するために、露光装置の稼働を止めることなく、最終製品を効率よく生産することができる。更に、液体により光学素子が溶解することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができることから、生産される最終製品の品質を安定させることができ、最適な状態で露光を続けることができる。

【0052】

また、波長が 200 nm 程度の露光光に対する純水の屈折率  $n$  は約 1.44 であり、波長 193 nm である ArF エキシマレーザ光は、ウエハ W 上において  $1/n$ 、即ち 134 nm に短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

【0053】

また、この第 1 の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X 方向及び Y 方向に互いに反転した 2 対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハを +X 方向、-X 方向、+Y 方向または -Y 方向に移動する場合においても、ウエハと光学素子との間を液体により安定に満たし続けることができる。

【0054】

また、液体がウエハ上を流れるため、ウエハ上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体により流し去ることができる。また、液体が液体供給装置により所定の温度に調整されているため、ウエハ表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA (エンハンス

ト・グローバル・アライメント)方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

#### 【0055】

また、この第1の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、ウエハを移動させる方向と同一の方向に液体が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子の先端部の直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置により回収することができる。

#### 【0056】

次に、図面を参照して、本発明の第2の実施の形態にかかる投影露光装置について説明する。図5は、第2の実施の形態にかかるステップ・アンド・スキャン方式の投影露光装置の投影光学系PLAの下部、液体供給装置5及び液体回収装置6等を示す正面図である。また、以下の説明においては、図5中に示すXYZ直交座標系を設定し、このXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。XYZ直交座標系は、X軸及びY軸がウエハWに対して平行となるよう設定され、Z軸がウエハWに対して直交する方向に設定されている。図中のXYZ座標系は、実際にはXY平面が水平面に平行な面に設定され、Z軸が鉛直上方向に設定される。なお、図5においては、第1の実施の形態にかかる投影露光装置と同一の構成には、第1の実施の形態で用いたのと同じの符号を付して説明を行なう。

#### 【0057】

この投影露光装置においては、投影光学系PLAの鏡筒3Aの最下端の光学素子32は、先端部32Aが走査露光に必要な部分だけを残してY方向(非走査方向)に細長い矩形に削られている。走査露光時には、先端部32Aの直下の矩形の露光領域にレチクルの一部のパターン像が投影され、投影光学系PLAに対して、レチクル(不図示)が-X方向(又は+X方向)に速度Vで移動するのに同期して、XYステージ10を介してウエハWが+X方向(又は-X方向)に速度 $\beta \cdot V$ ( $\beta$ は投影倍率)で移動する。そして、1つのショット領域への露光終了後に、ウエハWのステッピングによって次のショット領域が走査開始位置に移動し、以下ステップ・アンド・スキャン方式で各ショット領域への露光が順次行われる。

#### 【0058】

また、光学素子32の基材は蛍石であり、その蛍石の成膜面の結晶方位は(111)面である。また、光学素子32の先端部32Aには、真空蒸着法により単層膜により構成される溶解防止膜としてフッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )が成膜されている。

#### 【0059】

この第2の実施の形態においても第1の実施の形態と同様に、液浸法が適用されるため、走査露光中に光学素子32とウエハWの表面との間に液体7が満たされる。液体7としては、純水が使用されている。液体7の供給及び回収は、それぞれ液体供給装置5及び液体回収装置6によって行われる。

#### 【0060】

図6は、投影光学系PLAの光学素子32の先端部32Aと液体7をX方向に供給及び回収するための排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。液体供給装置5には、図6に示すように、供給管21を介してY方向に細長い矩形形状である先端部32Aの+X方向側に3個の排出ノズル21a~21cが、先端部32Aの-X方向側に3個の排出ノズル22a~22cが接続されている。また、液体回収装置6には、図6に示すように、回収管23を介して先端部32Aの-X方向側に2個の流入ノズル23a、23bが、回収管24を介して先端部32Aの+X方向側に2個の流入ノズル24a、24bが接続されている。

#### 【0061】

実線の矢印で示す走査方向(-X方向)にウエハWを移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置5は、供給管21及び排出ノズル21a~21cを介して光学素子32の先端部32AとウエハWとの間に液体7を供給する。液体回収装置6は、回収管23及

び流入ノズル 23a, 23b を介して、液体供給装置 5 により先端部 32A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を -X 方向に流れており、光学素子 32 とウエハ W との間は液体 7 により満たされる。

【0062】

また、2 点鎖線の矢印で示す方向 (+X 方向) にウエハ W を移動させて走査露光を行う場合には、液体供給装置 5 は、供給管 22 及び排出ノズル 22a ~ 22c を介して光学素子 32 の先端部 32A とウエハ W との間に液体 7 を供給する。液体回収装置 6 は、回収管 24 及び流入ノズル 24a, 24b を介して、液体供給装置 5 により先端部 32A とウエハ W との間に供給された液体 7 を回収する。この場合においては、液体 7 はウエハ W 上を +X 方向に流れており、光学素子 32 とウエハ W との間は液体 7 により満たされる。

【0063】

また、液体 7 の供給量  $V_i$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 及び回収量  $V_o$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) は、以下の数式 2 により算出される。

(数式 2)

$$V_i = V_o = DSY \cdot v \cdot d$$

ここで、DSY は光学素子 32 の先端部 32A の X 方向の長さ (m) である。DSY は予め入力されているため、数式 2 に基づいて液体 7 の供給量  $V_i$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 及び回収量  $V_o$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) を算出し、調整することにより、走査露光中においても光学素子 32 とウエハ W との間に液体 7 は安定に満たされる。

【0064】

また、ウエハ W を Y 方向にステップ移動させる際には、第 1 の実施の形態と同一の方法により Y 方向から液体 7 の供給及び回収を行なう。

【0065】

図 7 は、投影光学系 PLA の光学素子 32 の先端部 32A と Y 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。図 7 に示すように、ウエハ W を走査方向に直交する非走査方向 (-Y 方向) にステップ移動させる場合には、Y 方向に配列された排出ノズル 27a 及び流入ノズル 29a, 29b を使用して液体 7 の供給及び回収を行なう。また、ウエハ W を +Y 方向にステップ移動させる場合には、Y 方向に配列された排出ノズル 28a 及び流入ノズル 30a, 30b を使用して液体 7 の供給及び回収を行なう。この場合においては、液体 7 の供給量  $V_i$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ )、及び回収量  $V_o$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) は、以下の数式 3 により算出される。

(数式 3)

$$V_i = V_o = DSX \cdot v \cdot d$$

ここで、DSX は光学素子 32 の先端部 32A の Y 方向の長さ (m) である。第 1 の実施の形態と同様に、Y 方向にステップ移動させる際にもウエハ W の移動速度  $v$  に応じて液体 7 の供給量を調整することにより、光学素子 32 とウエハ W との間を液体 7 により満たし続ける。

【0066】

この第 2 の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、光学素子の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されているため、光学素子の溶解を防止することができる。また、多層膜と比較した場合において界面を少なくすることができるため、溶解防止膜としての保護層の界面から液体が侵入した場合に起こり得る化学反応による悪影響を極力抑えることができる。また、多層膜により構成される溶解防止膜を成膜する場合と比較して、簡易に成膜することができる。

【0067】

また、光学素子の表面を液体に浸した場合に、光学素子の屈折率がその液体の屈折率と同一または低い屈折率となるように単層溶解防止膜を成膜することにより、多層により成膜されている光学素子と同一の光学性能を得ることができる。

【0068】

また、投影光学系の先端部と基板との間に満たされた液体により光学素子が溶解するこ

とないたため、光学素子を頻繁に交換する必要がなく、投影露光装置の高スループットを維持することができる。また、溶解した光学素子を交換するために、露光装置の稼動を止めることがなく、最終製品を効率よく生産することができる。更に、液体により光学素子が溶解することがないため、投影光学系の光学性能を維持することができることから、生産される最終製品の品質を安定させることができ、最適な状態で露光を続けることができる。

#### 【0069】

また、波長が200nm程度の露光光に対する純水の屈折率 $n$ は約1.44であり、波長193nmであるArFエキシマレーザ光は、ウエハW上において $1/n$ 、即ち1/3.4nmに短波長化されるため、高い解像度を得ることができる。

#### 【0070】

また、この第2の実施の形態にかかる投影露光装置によれば、X方向及びY方向に互いに反転した2対の排出ノズルと流入ノズルとを備えているため、ウエハWを+X方向、-X方向、+Y方向または-Y方向に移動する場合においても、ウエハWと光学素子32との間を液体7により安定に満たし続けることができる。即ち、ウエハWの移動方向に応じた方向に液体を流すことにより、ウエハWと投影光学系PLの先端部との間を液体7により満たし続けることができる。

#### 【0071】

また、液体7がウエハW上を流れるため、ウエハW上に異物が付着している場合であっても、その異物を液体7により流し去ることができる。また、液体7が液体供給装置5により所定の温度に調整されているため、ウエハW表面の温度も一定となり、露光の際に生じるウエハWの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防止することができる。従って、EGA（エンハンスド・グローバル・アライメント）方式のアライメントのように、アライメントと露光とに時間差のある場合であっても、ウエハの熱膨張による重ね合わせ精度の低下を防ぐことができる。

#### 【0072】

また、この第2の実施の形態にかかる走査型投影露光装置によれば、ウエハWを移動させる方向と同一の方向に液体7が流れているため、異物や熱を吸収した液体を光学素子32の先端部32Aの直下の露光領域上に滞留させることなく液体回収装置6により回収することができる。

#### 【0073】

なお、上述の各実施の形態においては、溶解防止膜として、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を用いたが、これに代えてフッ化ランタン(LaF<sub>3</sub>)、フッ化ストロンチウム(SrF<sub>2</sub>)、フッ化イットリウム(YF<sub>3</sub>)、フッ化ルテニウム(LuF<sub>3</sub>)、フッ化ハフニウム(HfF<sub>4</sub>)、フッ化ネオジム(NdF<sub>3</sub>)、フッ化ガドリニウム(GdF<sub>3</sub>)、フッ化イッテリビウム(YbF<sub>3</sub>)、フッ化ディスプロシウム(DyF<sub>3</sub>)、フッ化アルミニウム(AlF<sub>3</sub>)、クリオライト(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)、チオライト(5NaF・3AlF<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)、酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ジルコン(ZrO<sub>2</sub>)、五酸化タantal(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)及び五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の中の少なくとも1つを溶解防止膜として使用してもよい。

#### 【0074】

また、上述の各実施の形態においては、真空蒸着法によりフッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)により形成される溶解防止膜を光学素子に成膜したが、これに代えてイオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスターイオンビームアシスト蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、バイアススパッタリング法、ECRスパッタリング法、RFスパッタリング法、熱CVD法、プラズマCVD法及び光CVD法の中の少なくとも1つの成膜方法により成膜してもよい。

#### 【0075】

なお、光学素子の溶解防止膜としてフッ化物を成膜する場合には、最適な成膜方法として真空蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、ガスクラスターイオンビームアシスト蒸着

法、イオンプレーティング法が挙げられる。しかしながら、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )及びフッ化イットリウム( $\text{YF}_3$ )については、スパッタリング法により成膜してもよい。また、光学素子の溶解防止膜として酸化物を成膜する場合には、上述の全ての成膜方法を用いることができる。

#### 【0076】

また、成膜される溶解防止膜、特にフッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ )は、結晶方位が(111)面である蛍石を光学素子の基材とした場合、その成膜面に成膜されることによりヘテロエピタキシャル成長する。この場合において、成膜された溶解防止膜は、非常に緻密となり、かつ非常に欠陥の少ない結晶構造となる。

#### 【0077】

また、上述の各実施の形態においては、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間を液体により満たしているが、ウエハの表面と投影光学系のウエハ側の蛍石により形成された光学素子との間の一部に液体を介在させるようにしてもよい。

#### 【0078】

また、上述の各実施の形態においては、液体7として純水を使用した。液体としては、純水に限らず、露光光に対する透過性があるだけ屈折率が高く、投影光学系やウエハ表面に塗布されているフォトレジストに対して安定なもの(例えばセダー油等)を使用することもできる。

#### 【0079】

また、第2の実施の形態においては、ノズルの数や形状は特に限定されるものでなく、例えば先端部32Aの長辺について2対のノズルで液体7の供給又は回収を行うようにしてもよい。なお、この場合には、+X方向、又は-X方向のどちらの方向からも液体7の供給及び回収を行うことができるようにするため、排出ノズルと流入ノズルとを上下に並べて配置してもよい。

#### 【0080】

また、露光光としてF2レーザ光を用いる場合は、液体としてはF2レーザ光が透過可能な例えばフッ素系オイルや過フッ化ポリエーテル(PFPE)等のフッ素系の液体を用いればよい。

#### 【0081】

また、上述の各実施の形態においては、投影光学系PLとウエハ(基板)Wとの間を局部的に液体で満たす露光装置を採用しているが、特開平6-124873号公報に開示されているような露光対象の基板を保持したステージを液槽の中で移動させる液浸露光装置や、特開平10-303114号公報に開示されているようなステージ上に所定深さの液体槽を形成し、その中に基板を保持する液浸露光装置にも本発明を適用可能である。

#### 【0082】

また、本発明は、特開平10-163099号公報、特開平10-214783号公報、特表2000-505958号公報等を開示されているように、ウエハ等の被処理基板を別々に載置してXY方向に独立に移動可能な2つのステージを備えたツインステージ型の露光装置にも適用できる。

#### 【実施例1】

#### 【0083】

図8は、本発明の光学素子50の構成を示す図である。図8に示すように、成膜面52aの結晶方位が(111)面である蛍石52の基板上に、RFスパッタリング法を用いて、蛍石52の溶解防止膜としての酸化珪素54を0.55 $\lambda$ ( $\lambda=193\text{nm}$ )の光学的膜厚にして成膜することにより光学素子50を形成した。ここで、酸化珪素膜の光学的膜厚は、図9に示すように、蛍石52に光が実線矢印56の方向から入射して、蛍石52により破線矢印58の方向に反射される場合において、蛍石52の基板上から残存反射される光によって発生するゴースト現象を抑制するために制限される必要がある。即ち、図10は、蛍石基板に光が入射したときの蛍石の残存反射率を示す図である。蛍石基板に酸化

珪素膜を成膜していない場合の蛍石の残存反射率を図10の実線60に示す。また、蛍石基板に酸化珪素膜を成膜した場合の蛍石の残存反射率を図10の破線62に示す。図10に示すように、酸化珪素膜の光学的膜厚は、蛍石に光が入射する入射角度が $60^\circ$ であるときの蛍石の残存反射率が0.5%以下となるように設定されている。

#### 【0084】

光学素子50を用いて実験を行った。図11は、この実施例にかかる実験装置の構成を示す図である。光学素子50の体積に対して十分大きなポリエーテルエーテルケトン（PEEK）で作られた水槽64に $70^\circ\text{C}$ の純水66を入れる。テフロン（登録商標）製の攪拌子68を純水66中に投入する。図11に示すように、光学素子50を半分だけ純水66中に浸かるように純水66中に投入する。光学素子50、純水66、攪拌子68を含む水槽64を恒温槽70に入れて温度を一定に保持する。

#### 【0085】

ここで、水槽64は、純水66の蒸発による液面変化を小さくするために、光学素子50の体積に対し十分大きなものが用いられる。また、攪拌子68は、光学素子50が純水66に溶解し緩衝溶液が生成された場合においても、溶解度を一定に保つために用いられる。光学素子50を純水66に浸した状態で3時間経過した後、純水66に浸していない部分の光学素子50と純水66に浸した部分の光学素子50との段差を分解能0.5nmの段差測定器にて測定したところ、段差は発生しなかった。

#### 【実施例2】

#### 【0086】

図12は、本発明の光学素子74の構成を示す図である。図12に示すように、成膜面76aの結晶方位が（111）面である蛍石76の基板上に、真空蒸着法を用いて、蛍石76の溶解防止膜としてのフッ化ランタン78を $0.68\lambda$ （ $\lambda=193\text{nm}$ ）の光学的膜厚にして成膜することにより光学素子74を形成した。蛍石76の結晶方位（111）面上のフッ化ランタン78は、蛍石76の結晶方位を反映し（111）面にヘテロエピタキシャル成長することが知られている（WO 03/009015参照）。従って、成膜されたフッ化ランタン78は、非常に緻密であり、非常に欠陥の少ない結晶構造を形成する。

#### 【0087】

光学素子74を用いて実験を行った。この実施例にかかる実験装置の構成は、図11に示す実施例1にかかる実験装置の構成と同一であるため、同一の構成には実施例1と同一の符号を付して説明を行なう。

#### 【0088】

まず、光学素子74の体積に対して十分大きな水槽64に $70^\circ\text{C}$ の純水66を入れ、攪拌子68を純水66中に投入する。光学素子74を半分だけ純水66中に浸かるように純水66中に投入する。光学素子74、純水66、攪拌子68を含む水槽64を恒温槽70に入れて温度を一定に保持する。光学素子74を純水66に浸した状態で3時間経過した後、純水66に浸していない部分の光学素子74と純水66に浸した部分の光学素子74との段差を分解能0.5nmの段差測定器にて測定したところ、段差は発生しなかった。

#### 【0089】

なお、上述の実施例においては、緻密な溶解防止膜の構造を作製するために、溶解防止膜の成膜方法として真空蒸着法を用いたが、スパッタリング法またはCVD法を用いて溶解防止膜を成膜してもよい。

#### 【比較例】

#### 【0090】

溶解防止膜を成膜していない蛍石の基板について実験を行った。図13は、この比較例にかかる実験装置の構成を示す図である。この比較例においては、実施例1の光学素子50に代えて蛍石基板72を用いる。この比較例にかかるその他の実験装置の構成は実施例1にかかる実験装置の構成と同一であるため、同一の構成には実施例1と同一の符号を付して説明を行なう。

## 【0091】

まず、蛍石基板 72 の体積に対して十分大きな水槽 64 に 70℃ の純水 66 を入れ、攪拌子 68 を純水 66 中に投入する。蛍石基板 72 を半分だけ純水 66 中に浸かるように純水 66 中に投入する。蛍石基板 72、純水 66、攪拌子 68 を含む水槽 64 を恒温槽 70 に入れて温度を一定に保持する。蛍石基板 72 を純水 66 に浸した状態で 3 時間経過した後、純水 66 に浸していない部分の蛍石基板 72 と純水 66 に浸した部分の蛍石基板 72 との段差を分解能 0.5 nm の段差測定器にて測定した。純水 66 に浸した部分の蛍石基板 72 が溶解したため、50 nm の段差が測定された。

## 【0092】

実施例 1 及び実施例 2 にかかる光学素子によれば、比較例にかかる光学素子と比較した場合において、純水に対する溶解度を 1/50 以下にすることができる。図 14 は、比較例、実施例 1 及び実施例 2 にかかる光学素子の実験後に段差測定器にて測定された段差の測定結果を示す図である。図 14 に示すように、酸化珪素またはフッ化ランタンを溶解防止膜として成膜された蛍石は純水に溶解しないため、溶解による段差は発生しない。従って、光学素子を液浸法を用いた投影露光装置の液体に接触する部分に搭載した場合に、投影露光装置の投影光学系の透過波面を維持することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0093】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態において使用される投影露光装置の概略構成を示す図である。

【図 2】第 1 の実施の形態にかかる投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 3】第 1 の実施の形態にかかる投影光学系 PL の光学素子 4 の先端部 4A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 4】第 1 の実施の形態にかかる光学素子 4 とウエハ W との間への液体 7 の供給及び回収の様子を示す要部の拡大図である。

【図 5】本発明の第 2 の実施の形態において使用される投影露光装置の投影光学系 PL A の下端部、液体供給装置 5、及び液体回収装置 6 等を示す正面図である。

【図 6】第 2 の実施の形態にかかる投影光学系 PL A の光学素子 32 の先端部 32A と X 方向用の排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 7】第 2 の実施の形態にかかる投影光学系 PL A の光学素子 32 の先端部 32A と、Y 方向から液体の供給及び回収を行う排出ノズル及び流入ノズルとの位置関係を示す図である。

【図 8】実施例 1 の光学素子の構成を示す図である。

【図 9】実施例 1 の光学素子に光が入射したときの様子を示す図である。

【図 10】実施例 1 の光学素子及び比較例の光学素子の光入射角度特性を示す図である。

【図 11】実施例 1 の実験装置の構成を示す図である。

【図 12】実施例 2 の光学素子の構成を示す図である。

【図 13】比較例の実験装置の構成を示す図である。

【図 14】実施例 1、実施例 2 及び比較例の光学素子の実験後における段差測定器により測定された段差の測定結果を示すグラフである。

## 【符号の説明】

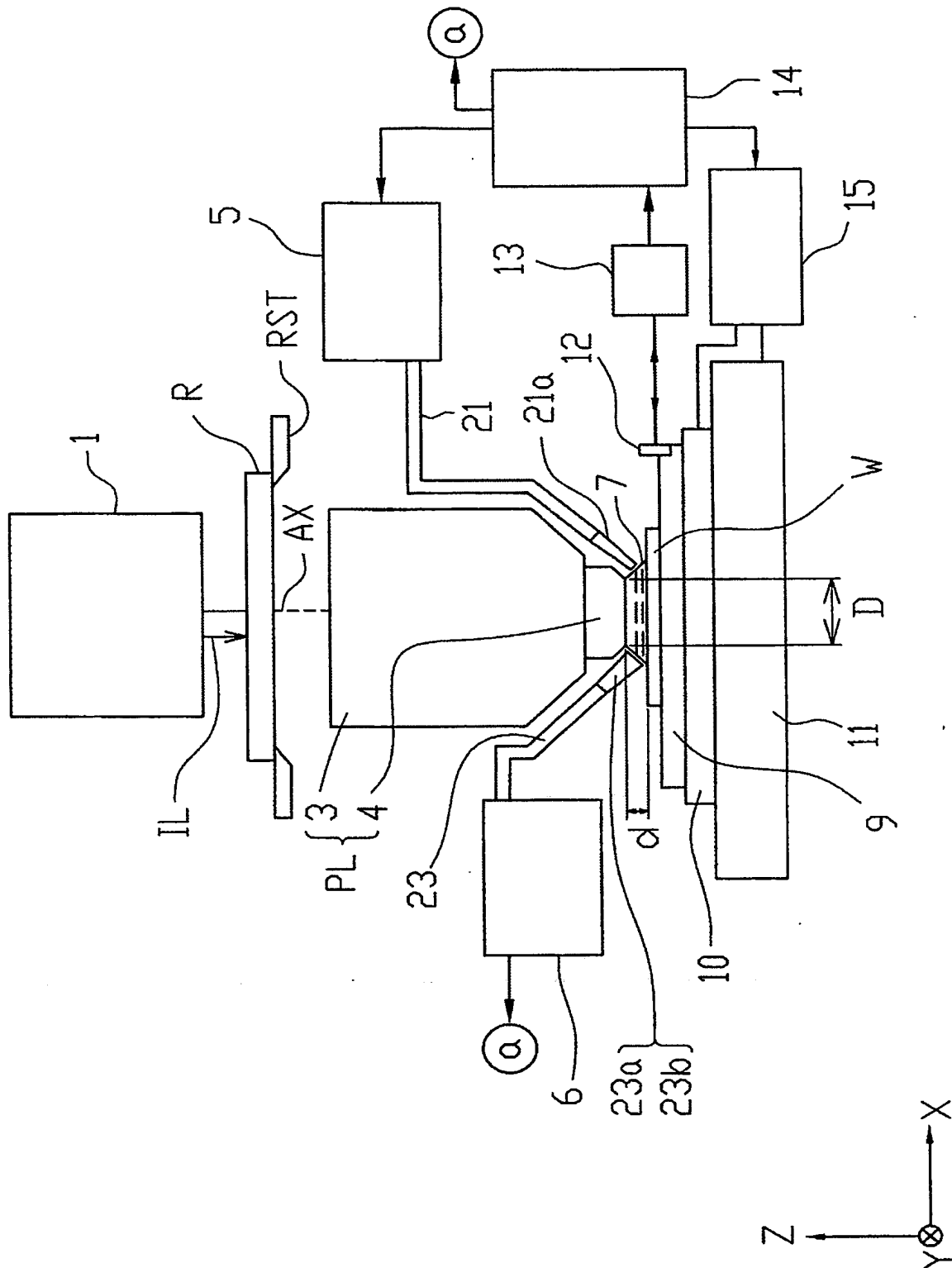
## 【0094】

R…レチクル、PL…投影光学系、W…ウエハ、1…照明光学系、4, 32, 105…光学素子、5…液体供給装置、6…液体回収装置、7…液体、9…Z ステージ、10…XY ステージ、14…主制御系、21, 22…供給管、21a~21c, 22a~22c…排出ノズル、23, 24…回収管、23a, 23b, 24a, 24b…流入ノズル、50…酸化珪素により成膜された光学素子、64…水槽、66…純水、68…攪拌子、70…

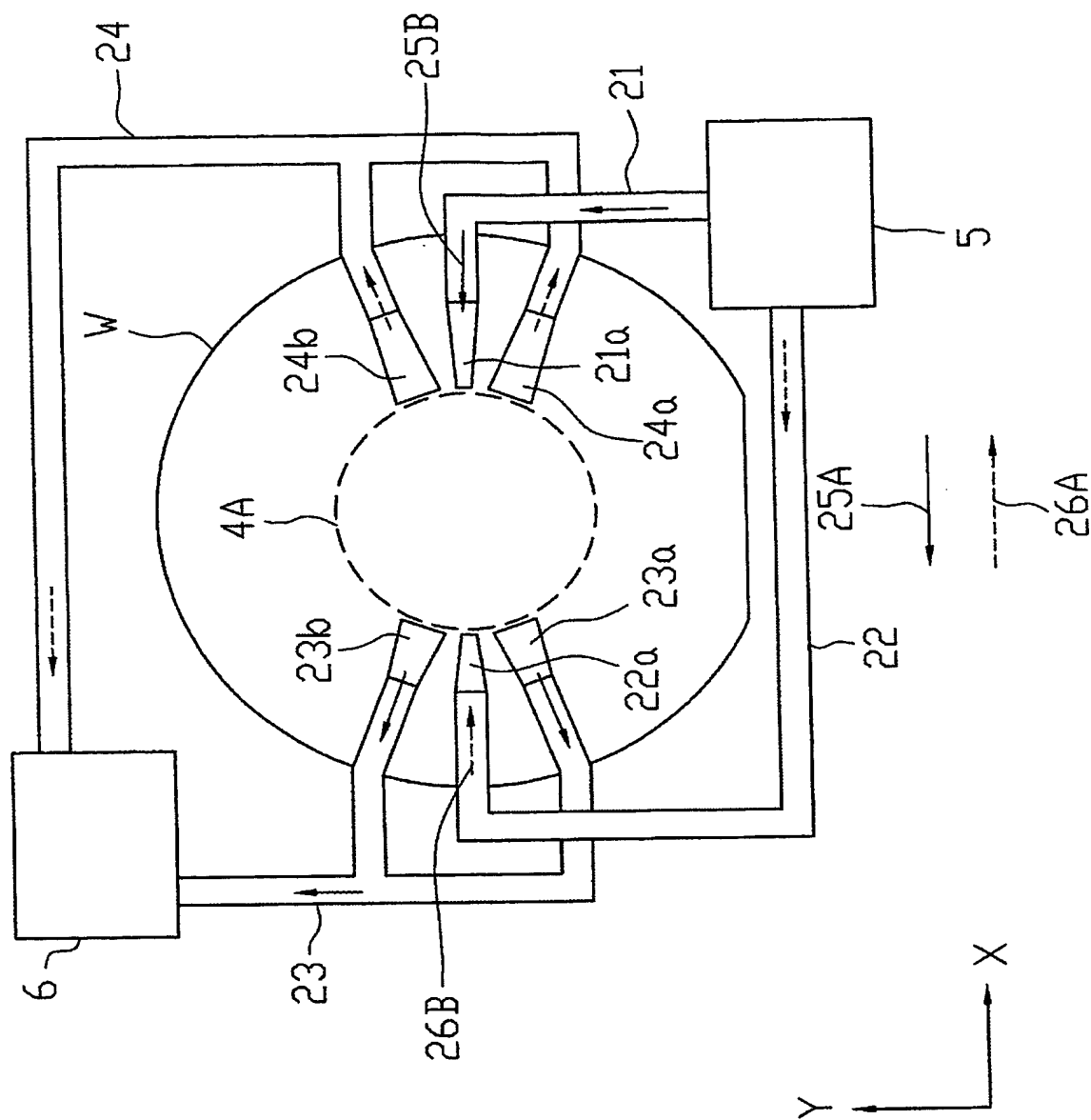


高温槽、7 4 …フッ化ランタンにより成膜された光学素子。

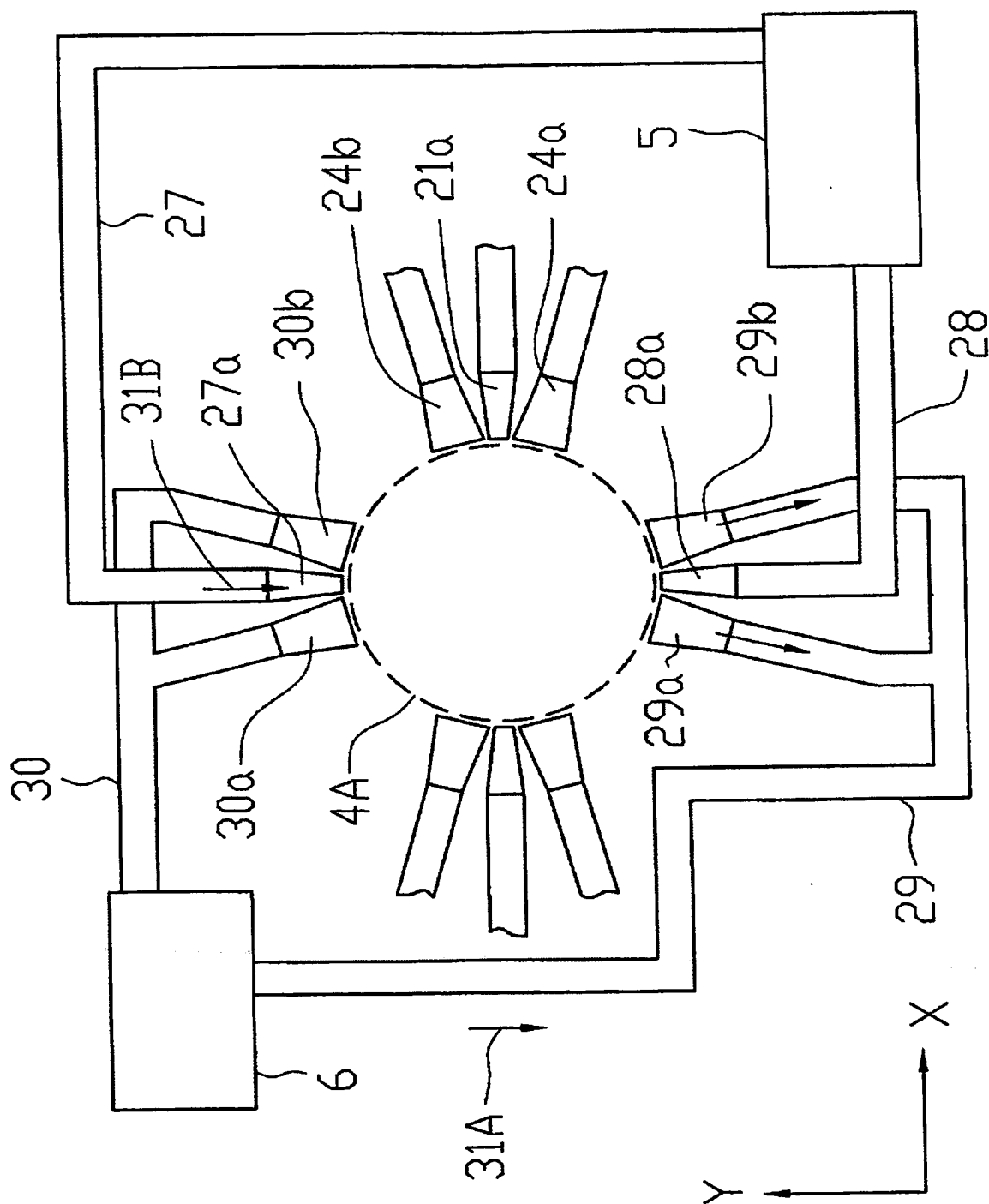
【書類名】 図面  
【図 1】

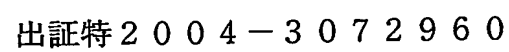


【図 2】

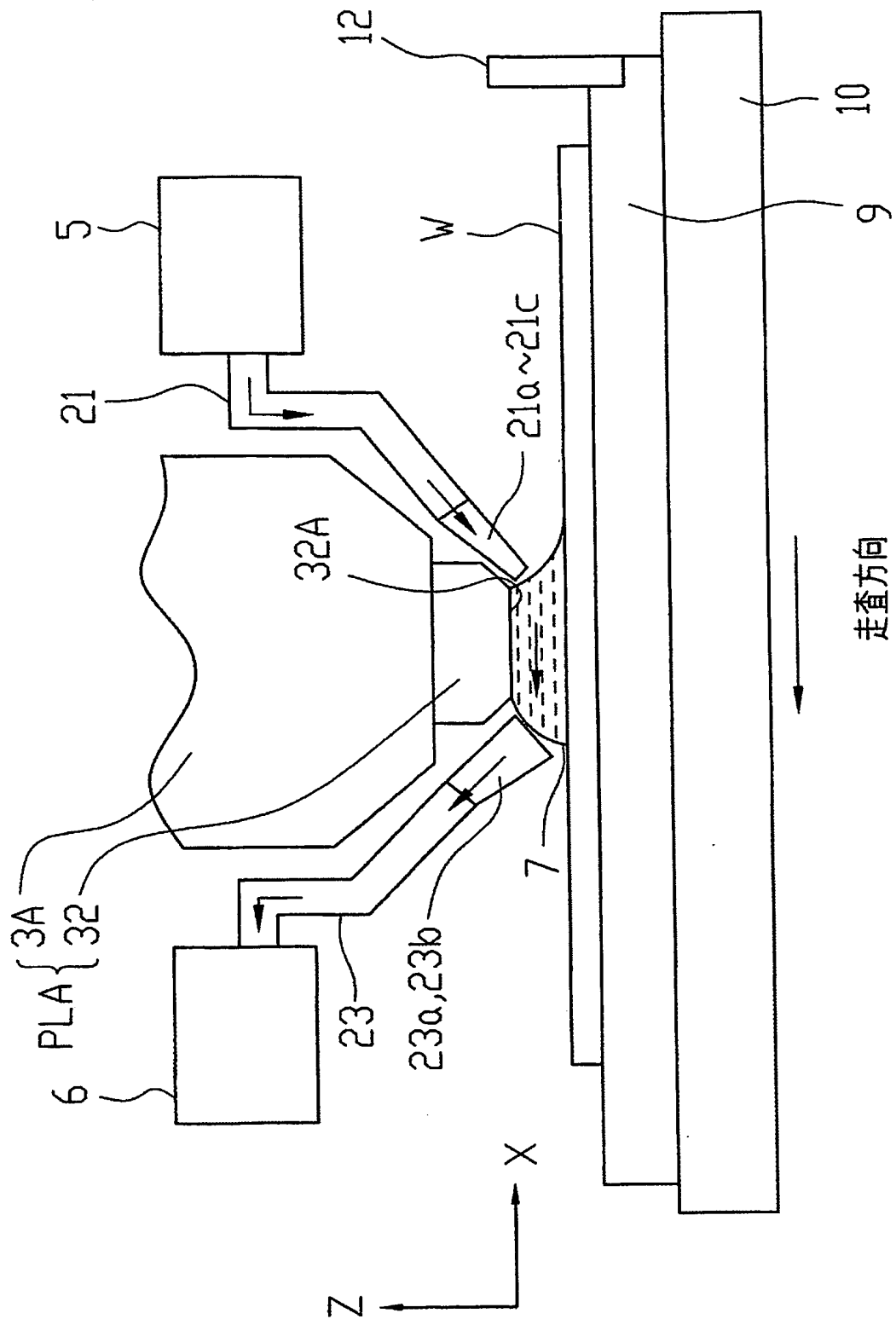


【図 3】



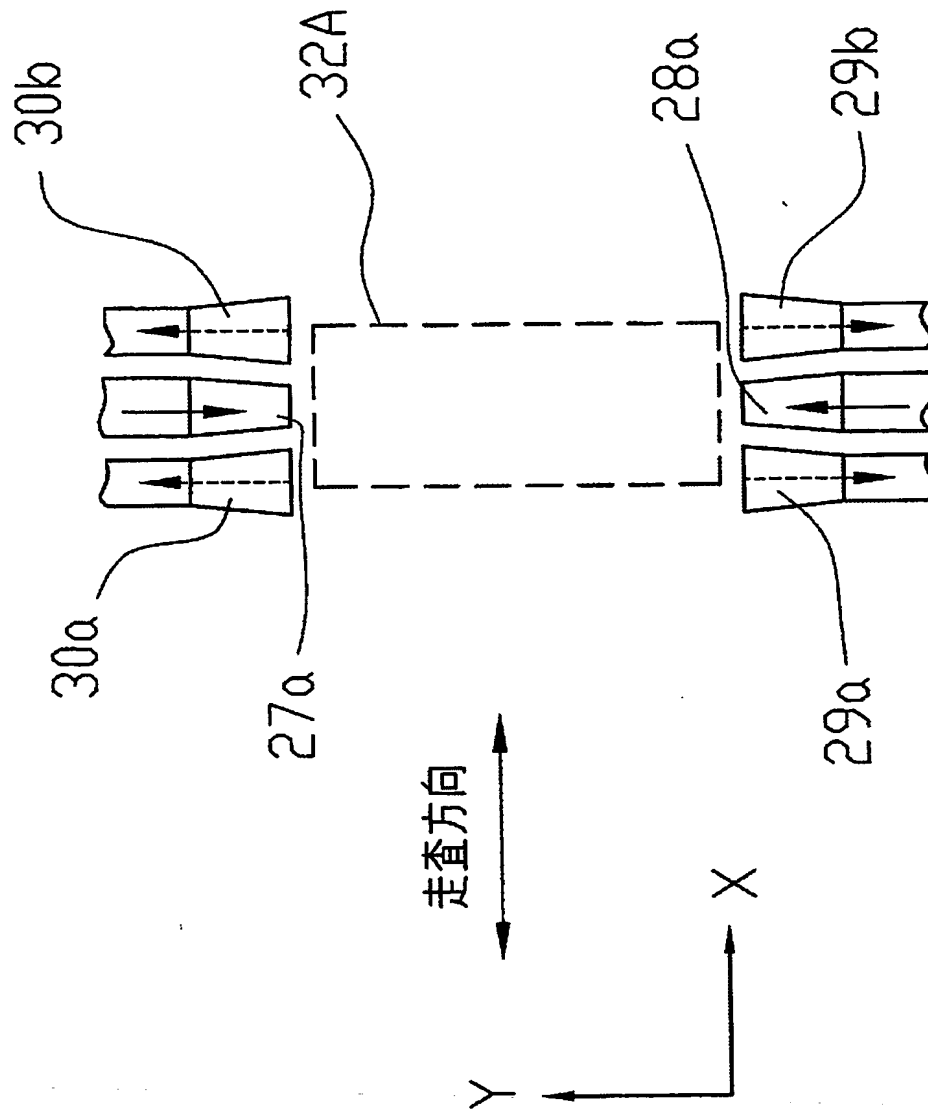


【図 5】



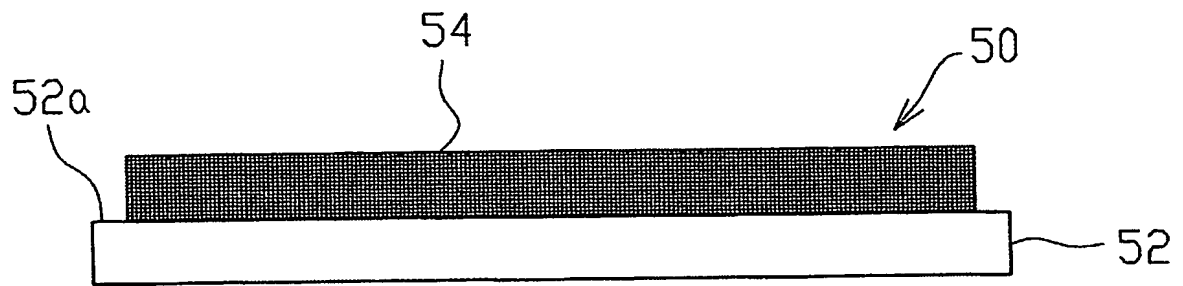


【図7】

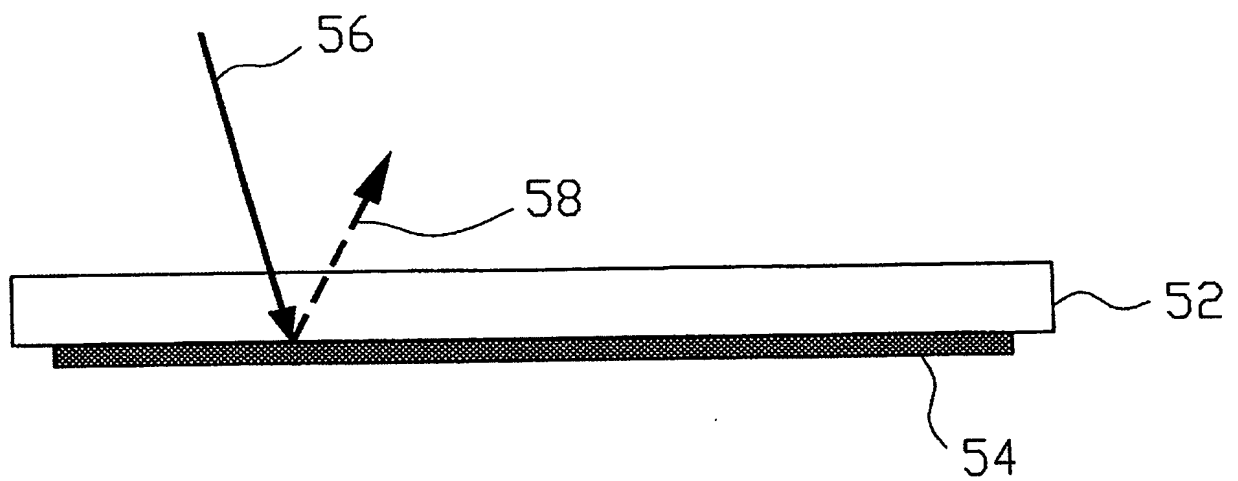




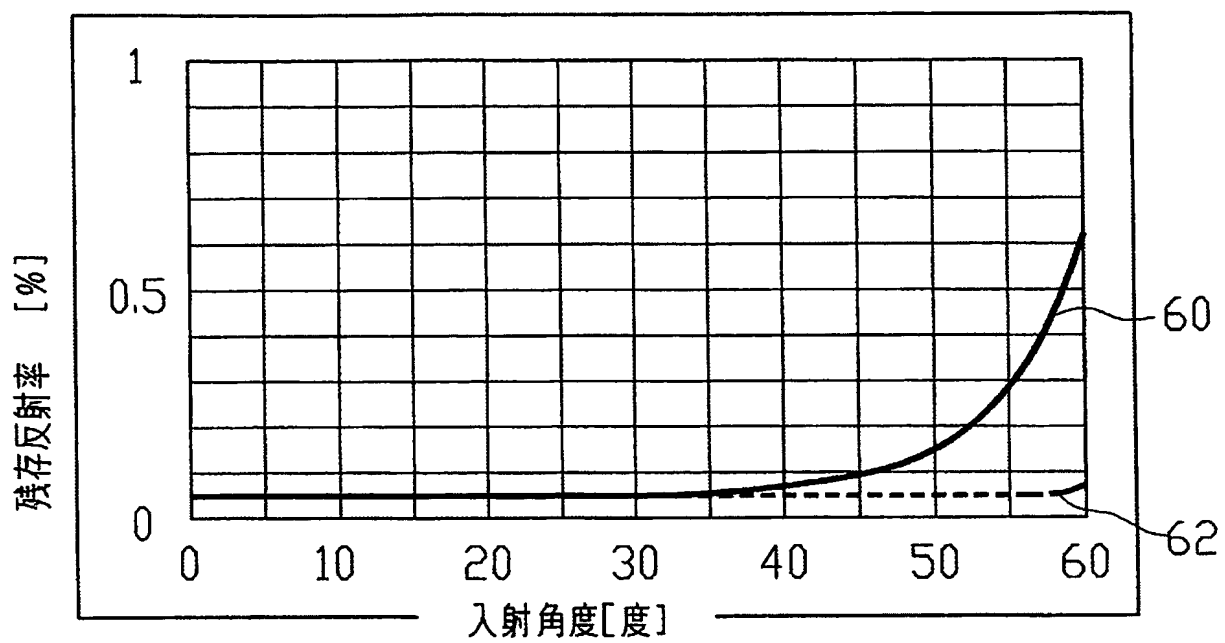
【図 8】



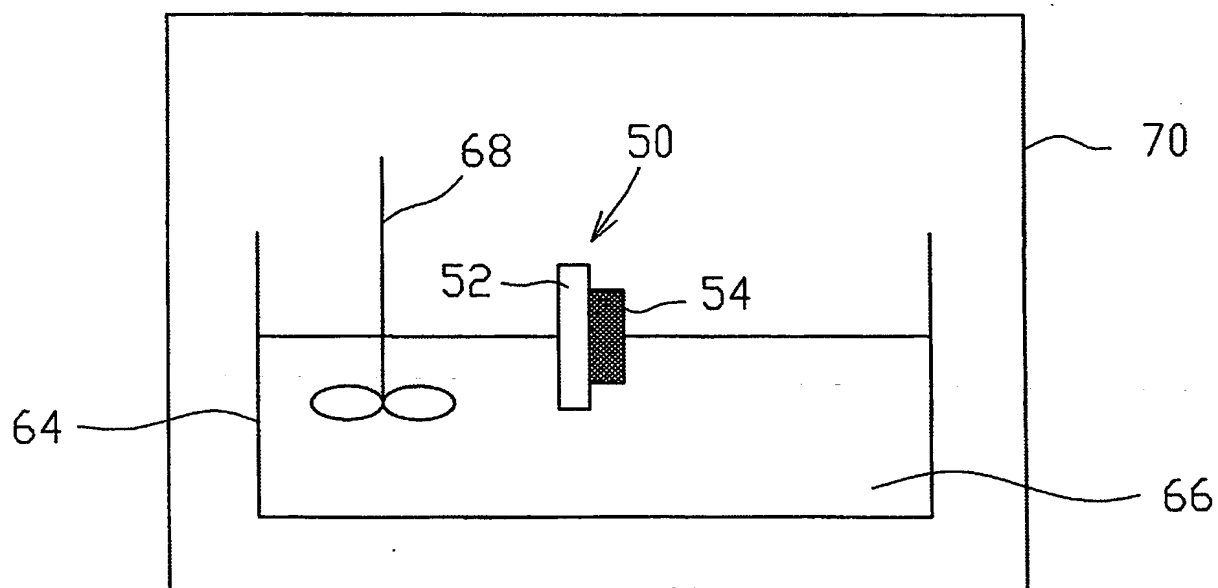
【図 9】



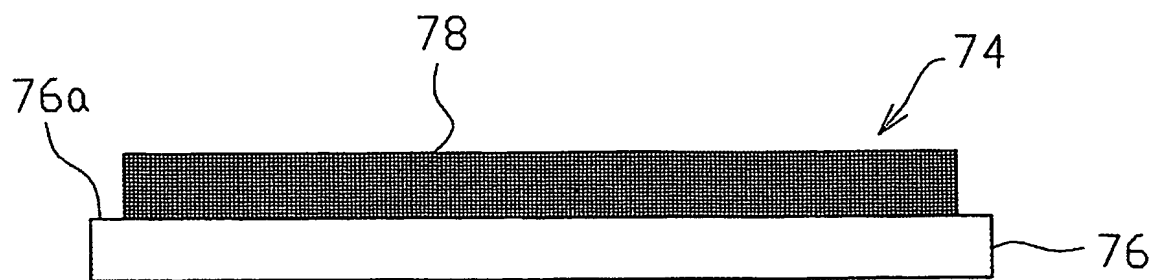
【図 10】



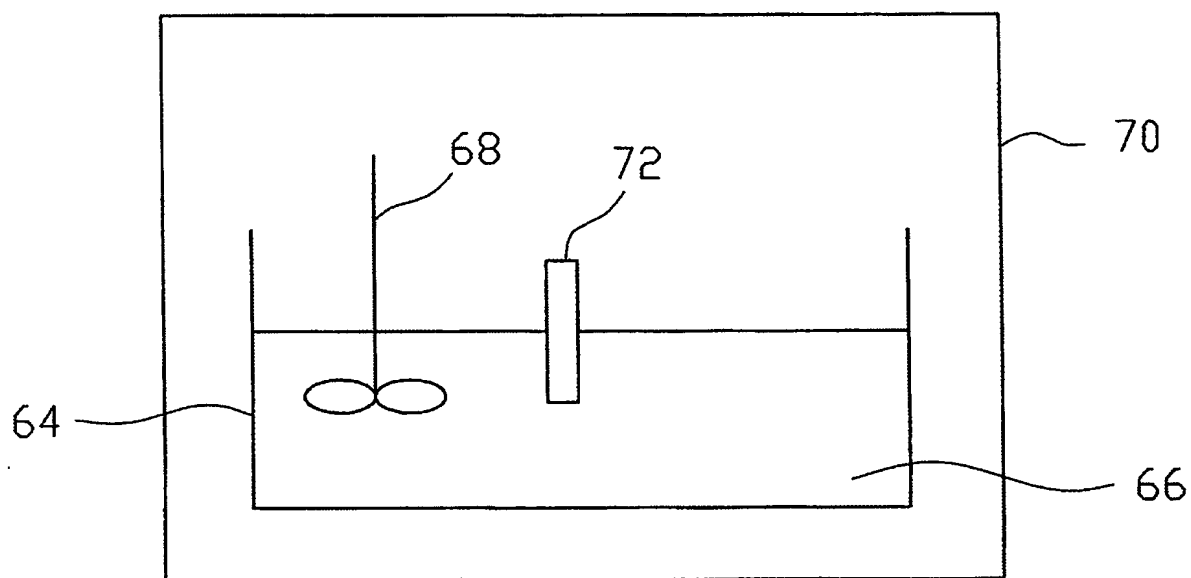
【図 11】



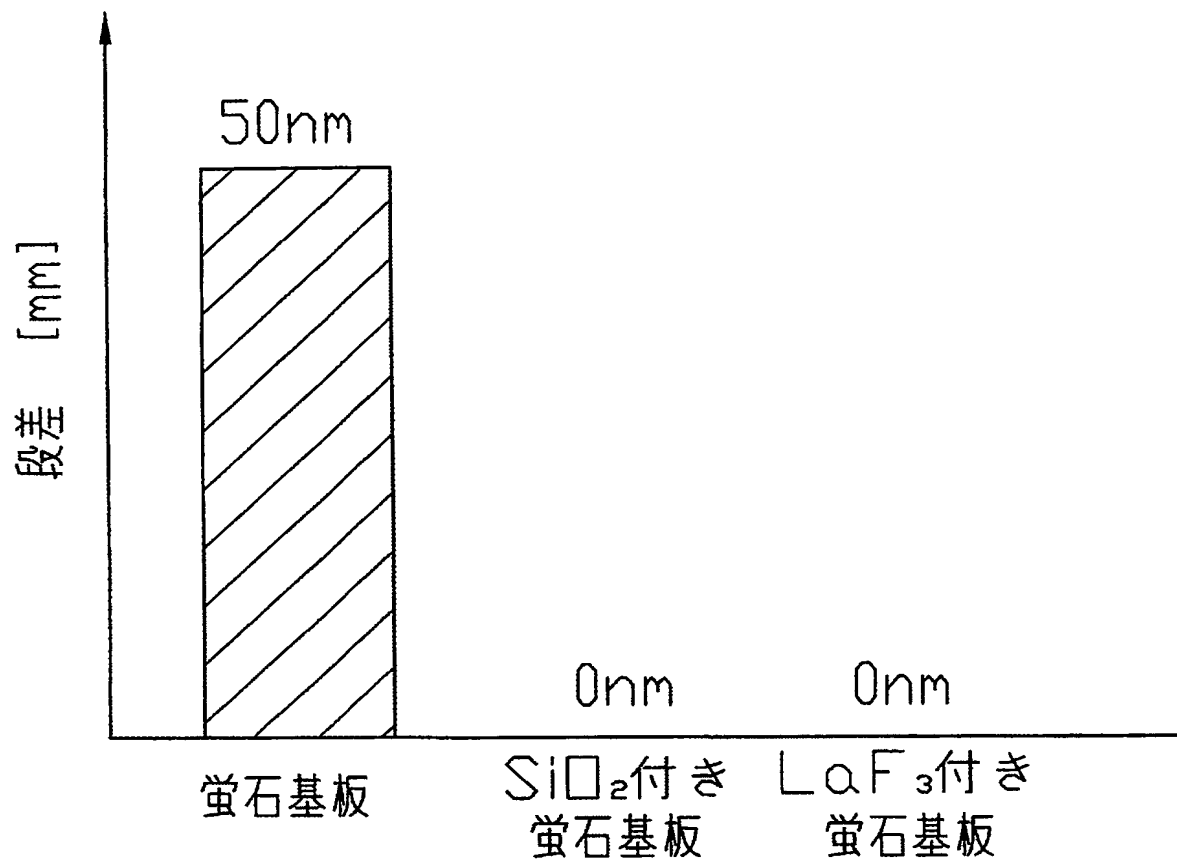
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液浸法を適用した場合に、投影光学系の先端部が液体によって浸食されない光学素子を提供する。

【解決手段】 露光ビーム I L でマスク R を照明し、投影光学系 P L を介して前記マスク R のパターンを基板 W 上に転写し、前記基板 W の表面と前記投影光学系 P L の前記基板 W 側の光学素子 4 との間に所定の液体 7 を介在させた投影露光装置に使用される光学素子 4 において、前記投影光学系 P L の前記基板 W 側の光学素子 4 の表面に単層膜により構成される溶解防止膜が成膜されていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 0 2 5 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 1 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号

氏 名

株式会社ニコン